

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-104906

(43)Date of publication of application : 21.08.1981

(51)Int.Cl.

C08F 8/42
// C08G 77/04

(21)Application number : 55-006949

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.01.1980

(72)Inventor : FUKAWA ISABURO
MORITA HIDEO

(54) POLYMER HAVING REACTIVE END GROUP

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled polymer which has hydrolyzable functional groups at the end part of the polymer chain and produces a product such as a sheet having excellent strength and other property, by reacting a living polymer with a siloxane compd. or silane having a plurality of functional groups.

CONSTITUTION: A monomer (e.g. a conjugated diene compd. or an arom. vinyl hydrocarbon compd.) is polymerized in an inert solvent by using an alkali metal or an org. alkali metal catalyst (e.g. phenyllithium) to obtain a living polymer (A). The living polymer (A) is reacted with a siloxane compd. or a silane (B) having at least two hydrolyzable functional groups in the molecule in a ratio of at least one molecule of (B) per one active end group of (A) to obtain the desired polymer. Examples of the component (B) are the compd. of the formula (wherein X is halogen; Y is a hydrolyzable org. group other than halogen; R is alkyl, aryl; n is 0W1; m is 1W4; n+m≥2).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

JP56104906

Publication Title:

POLYMER HAVING REACTIVE END GROUP

Abstract:

PURPOSE:To provide the titled polymer which has hydrolyzable functional groups at the end part of the polymer chain and produces a product such as a sheet having excellent strength and other property, by reacting a living polymer with a siloxane compd. or silane having a plurality of functional groups.

CONSTITUTION:A monomer (e.g. a conjugated diene compd. or an arom. vinyl hydrocarbon compd.) is polymerized in an inert solvent by using an alkali metal or an org. alkali metal catalyst (e.g. phenyllithium) to obtain a living polymer (A). The living polymer (A) is reacted with a siloxane compd. or a silane (B) having at least two hydrolyzable functional groups in the molecule in a ratio of at least one molecule of (B) per one active end group of (A) to obtain the desired polymer. Examples of the component (B) are the compd. of the formula (wherein X is halogen; Y is a hydrolyzable org. group other than halogen; R is alkyl, aryl; n is 0-1; m is 1-4; $n+m \geq 2$).

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—104906

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 8/42
// C 08 G 77/04

識別記号

庁内整理番号
6946—4 J
7019—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)8月21日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 末端反応性重合体

⑮ 特 願 昭55—6949

⑯ 出 願 昭55(1980)1月25日

⑰ 発 明 者 府川伊三郎

川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号旭化成工業株式会社内

⑱ 発 明 者 森田英夫

川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号旭化成工業株式会社内

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6
号

⑳ 代 理 人 弁理士 清水猛

明 細 書

1 発明の名称

末端反応性重合体

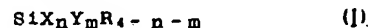
2 特許請求の範囲

1 不活性溶媒中でアルカリ金属または有機アルカリ金属触媒を用いて単量体を重合して得られるリビングポリマーの活性末端1個当り、1分子中に少なくとも2個の加水分解性の官能基を有するシランまたはシロキサン化合物を少なくとも1分子、該リビングポリマーと反応して得られる、重合体末端部に加水分解性の官能基を含有するシランまたはシロキサン変性重合体。

2 単量体が共役ジエンとビニル芳香族炭化水素のうちの少なくとも一つの単量体である特許請求の範囲第1項記載の重合体。

3 リビングポリマーが共役ジエンを主とする重合体ブロックを少なくとも一つ有し、かつビニル芳香族炭化水素を主とする重合体ブロックを少なくとも一つ有するブロック共重合体である特許請求の範囲第1項ないし第2項記載の重合体。

4 1分子中に少なくとも2個の加水分解性の官能基を有するシラン化合物が一般式(I)で示されるものである特許請求の範囲第1項および第3項記載の重合体。



(式中、Xはハロゲン原子、Yはハロゲン以外の加水分解しうる有機基、Rはアルキル基、アリール基、ビニル基またはハロゲン化アルキル基を表わし、nは0または1、mは1ないし4の整数である。ただし、nとmの和は少なくとも2以上である。)

5 シランまたはシロキサン重合体の末端にある加水分解性官能基がケイ素原子に直接結合したアルコキシ基である特許請求の範囲第1項ないし第4項記載の重合体。

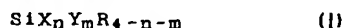
6 不活性溶媒中でアルカリ金属または有機アルカリ金属触媒を用いて単量体を重合して得られるリビングポリマーの活性末端1個当り、1分子中に少なくとも2個の加水分解性の官能基を有するシランまたはシロキサン化合物を少なくとも1

分子、該リビングポリマーと反応して得られる、重合体末端部に加水分解性の官能基を含有するシランまたはシロキサン変性重合体とシラノール縮合触媒を含む、水分と接触することにより高分子量化または架橋しうる重合体組成物。

7. 単量体が共役ジエンとビニル芳香族炭化水素のうち少なくとも一つの単量体である特許請求の範囲第6項記載の重合体組成物。

8. リビングポリマーが共役ジエンを主とする重合体ブロックを少なくとも一つ有し、かつビニル芳香族炭化水素を主とする重合体ブロックを少なくとも一つ有するブロック共重合体である特許請求の範囲第6項ないし第7項記載の重合体組成物。

9. 1分子中に少なくとも2個の加水分解性の官能基を有するシラン化合物が一般式(I)で示されるものである特許請求の範囲第6項および第8項記載の重合体組成物。



(式中、Xはハロゲン原子、Yはハロゲン以外の

- 3 -

台体、ビニル芳香族炭化水素重合体、共役ジエン-ビニル芳香族炭化水素共重合体は、合成ゴムとして、また合成樹脂として広範囲に使用されている。

一般に、これらの重合体の物性は、分子量を上げることにより改善されるが、高分子量重合体を溶液重合で製造することは、溶液粘度が極めて高くなり、重合溶液の攪拌、輸送や乾燥が困難となり、多大のエネルギーを必要とするばかりでなく、特別の設備を必要とし、特に重合度が高い場合は製造不可能となる。さらにアルカリ金属触媒や有機アルカリ金属触媒を使用するリビング重合体では、分子量は触媒量の逆数に比例するため、高分子量の重合体を製造するためには、触媒量を反比例的に減らさなければならなくなり、分子量のコントロールは極めて困難となる。なぜならば、触媒量が少ない時には、触媒を失活させる働きのある溶媒や単量体中の不純物や反応毒の汚れの程度が変わると、重合に使われる有効な触媒量が大きく影響されるからである。

- 5 -

加水分解しうる有機基、Rはアルキル基、アリール基、ビニル基またはハロゲン化アルキル基を表わし、nは0または1、mは1ないし4の整数である。ただし、nとmの和は少なくとも2以上である。)

10. シランまたはシロキサン重合体の末端にある加水分解性官能基がケイ素原子に直接結合したアルコキシ基である特許請求の範囲第6項ないし第9項記載の重合体組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、リビングポリマーと二つ以上の官能基を有するシランまたはシロキサン化合物を反応させるとによつて得られる末端に加水分解性のシランまたはシロキサン基を含有する重合体、およびその重合体とシラノール縮合触媒からなる、水分と接触することにより高分子量化または架橋しうる重合体組成物に関するものである。

不活性溶媒中でアルカリ金属または有機アルカリ金属触媒を用いて、共役ジエンあるいはビニル芳香族炭化水素を重合して得られる共役ジエン重

- 4 -

また共役ジエンとビニル芳香族炭化水素のブロック共重合体は、共役ジエンが主の時は熱可塑性弾性体として、またビニル芳香族炭化水素が主の時は透明な耐衝撃性樹脂として使用されており、いずれの場合にも、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックを有するため熱可塑性を示し、通常の加工方法である射出成形、押出成形、ブロー成形、圧縮成形等により成形が可能である。しかしながら、これらの重合体は優れた加工性を維持するため、分子量は一般に低く抑えられており、物性は必ずしも良好ではない。特に熱可塑性弾性体の場合は、架橋ゴムと異なり線状重合体であるため、物性、たとえば、強度、剛性、耐熱性、耐油性は劣っている。

以上のように、分子量の低い重合体は製造が容易で、加工性に優れるが物性が劣り、一方、高分子量の重合体は物性が優れるものの、製造が困難あるいは不可能であり、しかも加工性が悪い。

本発明者らは、上記の問題を克服すべく鋭意検討し、従来とは全く異なる概念と知見に基づいて本

- 6 -

発明を完成するに到つた。

すなわち、本発明は、不活性溶媒中でアルカリ金属または有機アルカリ金属触媒を用いて単量体を重合して得られるリビングポリマーの活性末端1個当り、1分子中に少なくとも2個の加水分解性の官能基を含有するシランまたはシロキサン化合物を少なくとも1分子、該リビングポリマーと反応して得られる、末端に加水分解性官能基を含有するシランまたはシロキサン変性重合体であり、さらに該シラン変性重合体とシラノール縮合触媒を含む、水分と接触することにより高分子量化または架橋しうる重合体組成物である。

本発明のシラン変性重合体は通常の分子量をする重合体であるから、通常の製造方法で容易に合成することができるし、また成形加工も容易である。しかも、該シラン変性重合体は必要に応じてシラノール縮合触媒を混合し、水分と接触させることにより高分子量化や架橋が可能であつて、得られる高分子量重合体および架橋重合体の物性は、反応前のものに比べて格段に優れている。

- 7 -

ルカリ金属または有機アルカリ金属触媒でリビング重合する公知の単量体が全て含まれ、たとえば、共役ジエン、ビニル芳香族炭化水素、ビニルビリジン、メチルメタアクリレート、アクリロニトリル、メチルメタアクリロニトリル、アクリル酸エステル類があげられる。好ましくは共役ジエンとビニル芳香族炭化水素であり、ブタジエン、イソブレン、スチレン、 α -メチルスチレン等が含有される。

本発明で使用するリビングポリマーの重合を行う方法は、従来公知のいかなる方法も採用できる。一般に重合系の雰囲気は窒素ガスで置換した反応器に、本発明の不活性溶媒と単量体と触媒を仕込み、重合を開始させる。この際、重合温度としては -120°C ないし 150°C 、好ましくは -80°C ないし 120°C の範囲であり、溶媒中の単量体濃度は通常5~50%、好ましくは10~35%であり、重合時間は48時間以内、好ましくは0.5ないし10時間にすることにより製造できる。必要に応じて、重合開始後に触媒や単量体を追加

- 9 -

以下に本発明の内容を具体的に説明する。

本発明に使用されるアルカリ金属または有機アルカリ金属触媒としては、リチウム、ナトリウム、セシウム、 n -ブチルリチウム、 $tert$ -ブチルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンジリチウム、ジイソプロペニルベンゼンジリチウム、ナトリウムナフタレン、リチウムナフタレン等が含まれる。

本発明のリビングポリマーの製造およびシランならびにシロキサン化合物との反応に使用される不活性溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン等炭化水素溶媒や、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル溶媒等が使用される。さらに上記溶媒中に極性化合物を添加して重合速度を速めたり、共役ジオレフィンとビニル芳香族炭化水素の共重合反応性を変えたり、ミクロ構造を変えることも可能である。これらの極性化合物としては、ジクラ임、トリエチルアミン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等があげられる。

本発明に使用される単量体としては、上記のア

- 8 -

添加してもよい。反応はバッチ式でも連続式でも、その他いかなる方法も含まれる。

またリビングポリマーを製造するためには、触媒およびリビングポリマーの失活を極力避けることが望ましく、したがつて、重合系内に失活作用のある不純物、水、酸素、炭酸ガス、ハロゲン化合物等の混入がないよう留意する必要がある。

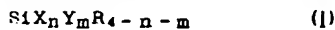
本発明のリビングポリマーとして好ましいものは、共役ジエン重合体、ビニル芳香族炭化水素重合体、共役ジエン-ビニル芳香族炭化水素共重合体のリビングポリマーであり、特に好ましくは少なくとも一つの共役ジエンを主とする重合体ブロックと少なくとも一つのビニル芳香族炭化水素を主とする重合体ブロックを含有するブロック共重合体である。共役ジエンを主とする重合体ブロックには少量のビニル芳香族炭化水素が含まれてもよく、またビニル芳香族炭化水素を主とする重合体ブロックには共役ジエンが含まれてもよい。該ブロック共重合体には、完全型、漸減型や、線状、分岐状、ラジアル型、星型のブロック共重合体が含まれる。

- 10 -

まれる。

通常、共役ジエン重合体ゴムや共役ジエンービニル芳香族炭化水素共重合体ゴムは、硫黄やパーオキサイドで加硫して使用される。一方、上記ブロック共重合体は熱可塑性弾性体や透明で耐衝撃性のよい熱可塑性樹脂として架橋しないで使用されている。したがって、本発明は、上記ブロック共重合体について実施した時、最もその効果が顕著である。

本発明のリビングポリマーと反応させるシランおよびシロキサン化合物は、1分子中に少なくとも2個の加水分解性を有する官能基含有シランまたはシロキサン化合物であつて、好ましくは下記一般式(I)で示されるシラン化合物である。



(I) 式中、Xはハロゲン原子、Yはハロゲン原子以外の加水分解しうる有機基、Rはアルキル基、アリール基、ビニル基またはハロゲンアルキル基を表わし、nは0または1、mは1から4の整数である。ただし、nとmの和は少なくとも

- 11 -

ロビルトリエトキシシランがあげられる。

上記シランおよびシロキサン化合物は必要に応じて単独で、または二つ以上の混合物として使用できる。

一般式(I)中のハロゲン原子の数(n)は1以下に限定される。通常、Si-Cl結合は反応性が高く、他の官能基に先んじてリビングポリマーと反応し、重合体末端にSi-Cl結合は残らない。リビングポリマーとハロゲン原子を2個以上含むシラン化合物を反応させると、リビングポリマーがカップリングしやすく、またポリマー末端にSi-Cl結合が残り望ましくない。

Si-Cl結合を有するポリマーは重合体溶液から溶媒を除去し、製品とする段階およびそれに引き続いて、空气中で製品を貯蔵するに際し、極めて不安定で微量の水分で容易に加水分解し、有毒な塩化水素ガスが発生し、取扱いが極めて難しく、さらに本発明の高分子量化反応および架橋反応をコントロールすることが難しい。

本発明のシランおよびシロキサン化合物は、リ

- 13 -

2以上である。

ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素等が含まれるが、塩素が好ましい。ハロゲン原子以外の加水分解しうる有機基としては、メトキシ基、エトキシ基のようなアルコキシ基、ホルミロキシ基、アセトキシ基またはプロピオノキシ基のようなアシロキシ基、オキシム基など例えば $-\text{ON}=\text{O}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{ON}=\text{OCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ および $-\text{ON}=\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、または置換されたアミノ基たとえばアルキルアミノ基およびアリールアミノ基、 $-\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{NHC}_2\text{H}_5$ および $-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ のような任意の加水分解しうる有機基であり、好ましくはアルコキシ基である。最も好適なシラン化合物としては、テトラエトキシシラン、トリエトキシモノクロロシラン、ジエトキシモノクロロモノメチルシラン、トリエトキシモノメチルシラン、トリメトキシモノメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジメチルジアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシランや3-クロロブ

- 12 -

ビングポリマーの活性末端1個当り、1分子以上すなわち官能基ベースで2個以上を添加し反応することが好ましい。たとえば、活性末端1個当り、2官能性シランまたはシロキサン化合物を1分子以下(官能基ベースで2個以下)で反応すると、リビングポリマーがカップリングして分子量が上つてしまい、末端に加水分解可能な官能基を含まないポリマーが混入してしまうからである。

本発明のリビングポリマーと官能基含有のシランおよびシロキサン化合物との反応は、リビングポリマーの溶液中に該化合物を添加することにより、実施され、反応温度は広い範囲にわたつて変化することができるが、好ましくは室温ないし200℃である。また、この反応に要する時間は官能基の種類に依存するが、1分ないし20時間反応させることが望ましい。一般にSi-Cl結合を有するシランおよびシロキサン化合物は反応が速く、僅々瞬時に反応が終了する。一方、アルコキシ基等その他の基とリビングポリマーとの反応は比較的遅い。反応終了後、溶媒を除去すると、本

- 14 -

発明の重合体末端に加水分解性の官能基を含有するシランまたはシロキサン変性重合体を得られる。また必要に応じて未反応シランまたはシロキサン化合物を溶媒とともに除去し、除去することも可能である。

得られたシランまたはシロキサン変性重合体は、必要に応じてシラノール縮合触媒の存在において水分と接触させることにより、官能基を加水分解一縮合させ高分子量化または架橋させることができる。高分子量化の程度および架橋の程度は、リビングポリマーの活性末端の数と反応させたシランまたはシロキサン化合物の官能基の数によつて決定される。たとえば、一つの活性末端を有するリビングポリマーと二つの官能基を有するシラン化合物を等モル反応させて得られる重合体は平均として、一つの末端に一つの官能基を有する重合体となる。したがつて、これを加水分解一縮合した場合、2倍の分子量の鎖状重合体を得られる。また二つの活性末端を有するリビングポリマーと2官能シラン化合物との等モルの反応物は、両末

- 15 -

明においては、このような物質の任意のものを使用することができる。このような物質には、たとえば、ジブチル錫ジラウレート、酢酸第一錫、オクタン酸第一錫、ナフテン酸鉛、カプリル酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸鉄、ナフテン酸コバルトのようなカルボン酸、チタン酸エステルおよびキレート化合物のような有機金属化合物、たとえばチタン酸テトラブチルエステル、チタン酸テトラノニルエステルおよびビス(アセチルアセトニトリル)ジ-イソプロピルチタネート、有機塩基たとえばエチルアミン、ヘキシルアミン、ジブチルアミンおよびピリジン、酸たとえば無機酸および脂肪酸およびアルキルまたはアリールフオスフエートが含まれる。

- 17 -

端に一つの官能基を有し、これの加水分解一縮合からは、非常に高分子量の鎖状重合体を得られる。また一つの加水分解官能基を片末端に有するシラン変性重合体と一つの加水分解官能基を両末端に有するシラン変性重合体の混合物を共加水分解一縮合すれば、その混合比に応じて所望の分子量の鎖状重合体を得ることも可能である。また一つの活性末端を有するリビングポリマーと三つの官能基を有するシラン化合物を等モル反応させて得られる重合体は、平均して一つの末端に二つの官能基を有する重合体となる。これを加水分解一縮合すると、橋型の高分子量重合体を得られる。また、両末端にそれぞれ二つの官能基を有するシラン変性重合体を加水分解一縮合すると、架橋重合体を得られる。また一つの活性末端を有するリビングポリマーと四つの官能基を有するシラン化合物とを反応させて得られる重合体は、加水分解一縮合させると架橋重合体となる。

本発明に使用しうるシラノール縮合触媒としては、広範曲の物質が当業界に知られており、本発

- 16 -

好適な触媒は有機錫化合物、たとえば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテートおよびジブチル錫ジオクトエートである。

シラノール縮合触媒の存在下において、シラン変性重合体は水分と接触することにより高分子量化または架橋させうる。触媒がない時は、室温で密閉容器中にシラン変性重合体を保存すれば安定である。

触媒存在下では、大気中の湿気でも反応は進行し、通常充分であるけれども、架橋速度は所望により、人為的に湿分を多くした大気の使用、凝状の水への浸漬および適宜高めた温度を使用することによつて高めうる。

加水分解縮合によつて得られた高分子量または架橋重合体は、反応前に比べ各種物性の向上が認められる。

本発明のシランまたはシロキサン変性重合体は、必要に応じて各種熱可塑性樹脂、たとえば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリスチレン、塩化ビニル樹脂、ABS樹脂を混合したり、

- 18 -

各種の充填剤、たとえばシリラン変性のシリカや炭酸カルシウム、乾式シリカ、湿式シリカ、ガラス繊維、炭酸カルシウム等、オイル、安定剤、各種シリランおよびシロキサン化合物を適量混合することも可能である。この場合、縮合反応はそれらと混合する前、あるいは混合中、あるいは混合後のいずれに行つてもよい。

本発明の方法で製造されるシリランまたはシロキサン変性重合体およびその組成物からは、シート、フィルム、発泡体、接着剤、靴底、射出成形品、各種ゴム製品等極めて多種多様にわたる実用上有用な製品が得られるに到り、本発明の工業的意義は大きいと言わなければならぬ。

以下若干の実施例をあげ、本発明の具体的実施態様を示すが、これは本発明の趣旨をより具体的に説明するものであつて、本発明を限定するものではない。

実施例 1

攪拌機、ジャケット付の内容積 10 公升のオートクレーブを乾燥、減圧置換する。このオートクレー

ブを 50℃ に保ちながら、あらかじめ精製、乾燥したスチレン 267 ｇ とシクロヘキサン 1.067 ｇ を供給し、次いでブチルリチウムのヘキサン溶液をブチルリチウムとして 0.75 ｇ 供給し、電合反応を開始させた。触媒を添加して 1 時間後に予め精製、乾燥したブタジエン 120 ｇ、スチレン 267 ｇ、シクロヘキサン 1.466 ｇ を添加し、温度を 70℃ に上昇させ電合を継続した。さらに 1 時間後、予め精製、乾燥したブタジエン 80 ｇ、スチレン 267 ｇ、シクロヘキサン 1.467 ｇ を添加し、70℃ で 1 時間電合した。電合反応終了後、赤色のスチレン-ブタジエン/スチレン-ブタジエン型のブロック共重合体のリビングポリマー溶液が得られた。

この溶液の一部をとり、安定剤として 2,6-ジ-tert-ブチルフェノール (BHT) をポリマー 100 ｇ 当たり 1 ｇ 加えた後、乾燥し、比較試料 A をつくつた。

さらに、オートクレーブ中にこの溶液を 2.5 kg だけ残し (ポリマー量 500 ｇ)、室温でこれに

- 19 -

- 20 -

メチルトリエトキシシリランのシクロヘキサン溶液 (0.5 ｇ 溶液 220 ｇ) を添加し、よく攪拌しながら 1 時間反応させた。ポリマー溶液の赤色は消えて、無色のポリマーが得られた。これに BHT をポリマー 100 ｇ 当たり 1 ｇ 加えた後、溶媒と未反応シリランを減圧で留去してポリマーを乾燥し、試料 1 を得た。試料 1 および比較試料 A の数平均分子量を GPC で測定した結果を表 1 に示す。表から明かなように、両者の分子量はほとんど変化しておらず、カップリング反応が起つていないことがわかる。また試料 1 をフィルムにして、赤外線吸収スペクトルを測定したところ、1100 cm^{-1} 付近にシリランを反応させる前のポリマーにはない Si-O-C 結合に基づく強い吸収が認められた。

このシリラン変性重合体 (試料 1) 100 重量部に対し、ジブチル錫ジラウレート 1 重量部をすず合わせにより混合した後、圧縮成形によりシートを作成し、これを 50℃ で 20 分間水蒸気中にさらし加水分解-縮合反応させた。反応後のシートの物性を表 1 に示す。比較試料 A の圧縮成形シート

の物性を、比較のため表 1 に列記した。

表 1 からわかるように、本発明の試料 1 は反応後、引張強さと剛性 (最大曲げ応力、曲げ弾性率) が改善されており、しかも透明性が低下していない。またトルエンに溶解せず、分子量の測定ができない程高分子量になつていることが明らかである。

表 1

測定項目	単位	実施例試料 1	比較試料 A
スチレン含有量	%	79.5	79.5
数平均分子量		91000	89000
引張強さ ¹⁾	Kgf/cm ²	4.07*	3.00
伸び ¹⁾	%	85*	80
引張弾性率 ¹⁾	Kgf/cm ²	11000*	11000
最大曲げ応力 ²⁾	"	650*	420
曲げ弾性率 ²⁾	"	23000*	16000
アイソット衝撃値 ³⁾	Kgf-cm/cm	3.9*	2.1
ロックウェル硬度 ⁴⁾	R-スケール	10.5*	9.3
密度 ⁵⁾	g	1.5*	1.3
トルエン溶解性		溶解せず (トルエン不溶分 100%)	溶解

- 21 -

- 22 -

※加水分解—縮合後の物性 1) JIS K-6871,
2) ASTM D 790, JIS K7110,
4) JIS K7202, 5) JIS K6714

実施例 2

容量 100g の留置置換したオートクレーブ中に、スチレン 200g、シクロヘキサン 4g を仕込み、オートクレーブ中の温度を 80℃ に保ち、1g の n-ブチルリチウムをシクロヘキサンで 10 倍に希釈して加え、攪拌した。3 時間重合後、さらに 1,3-ブタジエン 400g とスチレン 200g をオートクレーブに仕込み、さらに同じ温度で 3 時間重合させた。3 時間重合後、さらに 1,3-ブタジエン 200g を加え、さらに同じ温度で 3 時間させたところ、黄色のリビングポリマー溶液が得られた。この溶液 2.5g を密閉系で他の留置置換したオートクレーブにとり出し、メタノールを加え失活させた後、安定剤 BHT をポリマー 100 重量部当り 0.5 重量部加えた。ポリマー溶液を減圧下に蒸留して溶媒を除き、乾燥ポリマーを得た。これを比較試

料 B とする。

オートクレーブに残った活性リビングポリマー溶液 2.5g (ポリマー 500g) に、トリエトキシクロロシラン 1.6g を含むシクロヘキサン溶液 50g を加え、60℃ でよく攪拌し反応させた。30 分後にはリビングポリマーの黄色は消失し、無色透明なポリマー溶液となった。この溶液に BHT をポリマー 100g 当り 1g 加えた後、溶媒を減圧下蒸発させ、さらに真空にして未反応シランを除き、乾燥ポリマー (試料 2) を得た。試料 2 をフィルムにして、赤外線吸収スペクトルを測定したところ、 1100cm^{-1} 付近に Si-O-C 結合に基づく強い吸収が認められた。

ジブチル錫ラウレートを試料 100g 当り 1g 加え、ブラベンダーで混合後、圧縮成形シートを作成し、室温で 20 日間放置してから物性を測定した。結果を表 2 に示す。比較のため、試料 B の圧縮成形シートの物性を示す。表 2 から明かなように、試料 2 は空気中に放置している間に架橋が進行し、トルエンに不溶となっており、耐油性も

- 2 3 -

- 2 4 -

改善されている。また破断時永久伸びや、圧縮永久ひずみが小さくなり改善されていることがわかる。

表 2

測定項目	測定方法	試料 2	比較試料 B
スチレン含有量		40.3	40.3
硬 さ	JIS K6301	80	80
300%モジュラス(%)	・	23	23
引張強度	(%)	125	120
伸 び	(%)	900	1200
破断時伸び	(%)	23	45
圧縮永久ひずみ ¹⁾	(%)	20	60
耐油性 ²⁾	・	10	50
トルエン溶解性	5%溶液を室温で 1 時間攪拌	溶解せず	溶解 均一溶液

1) 室温

2) JIS 3号オイル室温にて 22 時間膨潤試験

代理人 清水 蔵

- 2 5 -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.